

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-74858

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月10日

C 23 C 14/06  
C 01 B 21/06  
C 23 C 14/24  
16/34  
H 01 L 21/203  
21/318

M

M

B

9046-4K  
7508-4G  
9046-4K  
8722-4K  
7630-4M  
6940-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 窒化膜の製造方法

⑰ 特 願 平2-185298

⑱ 出 願 平2(1990)7月16日

⑲ 発 明 者 平 井 匡 彦 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 今 井 秀 秋 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
⑲ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

窒化膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

真空中において、ガス状窒素化合物をクラッキングガスセルにより加熱分解して活性窒素を基板上に供給し、基板上で金属、有機金属化合物、あるいは金属塩と反応させることを特徴とする窒化膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は窒化膜の新規の製造方法、特に半導体として特性の優れた窒化膜の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、窒化膜は耐蝕性薄膜として用いられるばかりでなく、発光素子用薄膜としての検討も広く行なわれている。一般的に、窒化膜を得るためには、反応温度を極めて高くする必要があり、製造が難しいばかりでなく、窒素の不足か

ら化学量論的組成からのずれも生じるという問題がある。

この窒素の不足のために、キャリア密度が極めて大きくなり、良好な半導体特性が得られないことになる。

CVD法【ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス(Jap.J.Appl.Phys.) 15,1943(1976)】、MBE法【Appl.Phys.Lett. 45 (1983)】などでGa窒化物を製造する試みはあるが、何れも高温成膜する必要があり、膜質の向上には結びついていない。

また、低温成膜を実現するために、窒素源を電子シャワーにより活性化する試みがある【ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス(Jap.J.Appl.Phys.) 20, L545(1981)】が、この方法によっても膜質の向上には不十分と思われる。

これらの問題を解決することは、特に半導体用薄膜として窒化膜を利用しようとするとき重要なものである。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

窒化膜を工業的に安定に製造し、また化学量論的組成にきわめて近い組成にするためには、できるだけ低温で成膜する必要がある。

そのためには、活性の高い窒素源を使用することが有効と考えられる。活性の高い窒素源としては、活性の高い窒素化合物、原子状窒素、窒素イオンなどがあるが、従来のプラズマを利用した技術〔ジャーナル オブ バキュームサイエンスアンド テクノロジー (J. Vac. Sci. Technol.) A7, 701 (1989)〕などでは、これらを効率よく生成させることは難しい。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、活性の高い窒素を効率よく生成し、それを窒化膜の製造に利用して従来の問題を解決しようとするものである。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、プラズマや電子シャワーを使用しない窒素活性化法を用いた窒化膜の製造

とは、ガス状窒素化合物を加熱分解するものである。特に触媒存在下においてガス状窒素化合物を加熱し、効率よくガス状窒素化合物を加熱分解することが好ましい。触媒に使用するものの例としては $Al_2O_3$ 、Fe、Cu、Ag、Au、Hg、Ba、Mo、W、Ni、石英、Crなどがある。これらのものを繊維状、多孔質状にしたもの、あるいは多孔質ガラスなどの表面に金属をコーティングしたもの等を用いて、表面積を大きくとり、ガス状窒素化合物とよく接するようにすることが好ましい。

第1図に一例として、 $Al_2O_3$ を触媒として使用したクラッキングガスセルを図示する。BNセル1中に繊維状 $Al_2O_3$ 2を詰め、加熱ヒーター3でセルを加熱する。加熱温度は、100～1000℃の範囲で設定することが出来、加熱温度は熱電対5でモニターする。ガス状窒素化合物4は繊維状 $Al_2O_3$ に接しながら基板表面に供給される。

基板は、成膜する窒化物膜によって異なる。

方法を見いだすに至った。

本発明は真空中において、ガス状窒素化合物をクラッキングガスセルにより加熱分解して活性窒素を基板上に供給し、基板上で金属、有機金属化合物、あるいは金属塩と反応させることを特徴とする窒化膜の製造方法を提供するものである。

本発明における真空とは、 $10^{-4}$ Torr以下の圧力のことである。成膜に必要なガス、金属蒸気が互いに衝突せずに基板に到達するためには、 $10^{-5}$ Torr以下の圧力にし、平均自由行程を大きくとることが特に好ましい。

ガス状窒素化合物の一例としては、 $NH_3$ 、 $N_2H_4$ 、 $N_2H_2(CH_3)_2$ 、 $N_2$ 、 $NF_3$ 、 $N_4H_4$ 、 $NH_2Cl$ 、 $HN_3$ 、 $NH_4X$  ( $X=F, Cl, Br, I$ )、 $N_2H_5X$  ( $X=F, Cl$ ) などがある。これらのガス状窒素化合物は、常温ガスのものはそのまま、常温液体のものはあらかじめ加熱ガス化してクラッキングガスセルに導入する。

また、本発明におけるクラッキングガスセル

例としては、Si、 $Al_2O_3$ 、ZnO、MgO、SiC、またはGaAs、InAsなどの周期表第Ⅲ-V族化合物、ZnSeなどの周期表第Ⅱ-Ⅳ族化合物などの単結晶基板、石英ガラス、MESAガラス等のガラス基板を用いる。基板は、基板加熱装置により200～1500℃の範囲で加熱される。

また、基板と薄膜との間にバッファ層として、アモルファス状の物質、例えばAlN、GaN、Si、SiC等、あるいは単結晶物質として、例えばAlN、ZnO、SiC等を設け、膜質の改善を行なうことも出来る。

また、成膜中に不純物をドーピングして、キャリア密度制御、p型n型制御を行なうことも出来る。ドーピングする不純物物質の例としては、Hg、Zn、Sb、F、Si等がある。

活性窒素と反応する金属、有機金属化合物、金属塩の例としては、B、Al、Ga、In、Tl、W、Nb、V、 $Al(CH_3)_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3$ 、 $Ga(CH_3)_3$ 、 $Ga(C_2H_5)_3$ 、 $Ga(C_2H_5)_2Cl$ 、 $In(CH_3)_3$ 、

$\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{InC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{BBr}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{GaBr}_3$ 、 $\text{GaF}_3$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{TiCl}_4$  などがある。特に、周期表Ⅲ族元素の金属、有機金属化合物、あるいは金属塩から選ぶことが好ましい。これらを抵抗加熱増埧または電子ビーム蒸発装置によって蒸発させるが、あるいはガスセルにより基板表面に供給する。

基板表面では、前記活性窒素と金属、有機金属化合物、金属塩が反応を起こし、窒化膜が生成する。

次に成膜方法の一例を説明するが特にこれに限定されるものではない。

装置には第2図に示すような真空容器6内に蒸発用増埧(クヌードセンセル)7、電子ビーム蒸発装置8、クラッキングガスセル9、基板加熱ホルダー11を備えたMBE装置を使用する。蒸発用増埧7にはGa金属をいれ、900~1000℃に加熱する。

クラッキングガスセル9は、ガス出口を基板

12に吹き付けるように設置する。導入ガスには $\text{NH}_3$ 、あるいは $\text{N}_2\text{H}_4$ を使用し導入量は1~50 cc/minとする。クラッキングガスセル9の加熱温度は200~600℃に設定する。

真空容器内の真空度は、成膜時で $1 \sim 5 \times 10^{-6}$  Torr程度となる。

基板にサファイア単結晶基板などを使用し、600~1000℃に加熱しながらGaNを成膜する。成膜後、 $\text{NH}_3$ 、あるいは $\text{N}_2\text{H}_4$ を導入しながら基板温度を下げる。以上のようにして、透明かつ単軸配向のGaN膜を得ることが出来る。

本発明の窒化膜製造方法においては、活性窒素の供給速度が窒化膜生成の律速となっていると考えられる。クラッキングガスセルを用いない場合に比べ、単軸配向膜を得るための基板温度を100℃以上低くすることが出来るので、活性窒素の供給速度がより大きくなっていると考えられる。

#### [実施例]

以下実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

装置には第2図に示すようなMBE装置を使用した。

蒸発用増埧7にはGa金属をいれ、940℃に加熱した。クラッキングガスセル9は、ガス出口を基板12に吹き付けるように設置した。導入ガスには $\text{NH}_3$ を使用し導入量は3 cc/minとした。また、このガスセルは触媒存在下でガスを加熱できるようになっており、アルミナに触れさせながら約300℃に加熱した。基板にはサファイア単結晶基板(1102)面を使用し650℃に加熱した。

真空容器内の真空度は、成膜時で $1 \sim 5 \times 10^{-6}$  Torr程度であった。

このような実験条件において1時間成膜を行ない、膜厚約4500Åの透明なGaN膜を得た。X線回折測定の結果(110)単軸配向膜であった。分光の結果から得たバンドギャップの大きさは、約3.2 eVであった。

一般的なVan der Pauw法測定によれば、キャ

リア密度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度は約30  $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であった。

以下の比較例1に示すように、クラッキングガスセルの使用により窒素の活性が高められ、膜質が向上したことがわかった。

#### 比較例1

装置には実施例1と同様の第2図に示すようなMBE装置を使用した。

実施例1と同様の条件で、クラッキングガスセルの温度を室温として成膜を行なったところ、Ga金属が析出し黒くなった。

一般的なVan der Pauw法測定によれば、キャリア密度は $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度は約5  $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であった。

#### 実施例2

装置には実施例1と同様の第2図に示すようなMBE装置を使用した。

蒸発用増埧7にはAl金属をいれ、800℃に加熱した。

クラッキングガスセル9は、ガス出口を基板

7に吹き付けるように設置した。導入ガスには $N_2H_4$ を使用し、導入量は $3\text{ cc/min}$ とした。またこのガスセルは触媒存在下でガスを加熱できるようにしており、アルミナに触れさせながら約 $400^\circ\text{C}$ に加熱した。基板にはサファイア単結晶基板(0001)面を使用し、 $1000^\circ\text{C}$ に加熱した。

真空容器内の真空度は、成膜時で $1 \sim 5 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ 程度であった。

このような実験条件において1時間成膜を行ない、膜厚約 $4000\text{ \AA}$ の透明なAlN膜を得た。X線回折測定の結果(001)単軸配向膜であった。分光の結果から得たバンドギャップの大きさは、約 $5.9\text{ eV}$ であった。

#### 比較例2

装置には実施例2と同様の第2図に示すようなMBE装置を使用した。

実施例2と同様の条件で、クラッキングガスセルの温度を加熱せずに成膜を行なったところ、

Al金属が析出し黒くなった。また、分光に

$10^{-6}\text{ Torr}$ 程度であった。

このような実験条件において1時間成膜を行ない、膜厚約 $4500\text{ \AA}$ の透明なGaAlN膜を得た。X線回折測定の結果、(110)単軸配向膜であった。原子吸光法による組成分析によれば、Alの原子数比はGaの約10%であった。分光の結果から得たバンドギャップの大きさは、約 $3.7\text{ eV}$ であった。

一般的なVan Der Pauw法測定によれば、キャリア密度は $2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度は約 $30\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であった。

#### 実施例4

装置には実施例1と同様の第2図に示すようなMBE装置を使用した。

蒸発用増埴7にはGa金属をいれ、 $940^\circ\text{C}$ に加熱した。蒸発用増埴7のもう一方にはIn金属をいれ、 $650^\circ\text{C}$ に加熱した。

クラッキングガスセル9はガス出口を基板12に吹き付けるように設置した。導入ガスには $NF_3$ を使用し導入量は $3\text{ cc/min}$ とした。また、こ

よる測定ではバンドギャップは観測できなかった。

以上のように、クラッキングガスセルの使用により窒素の活性が高められたことがわかった。

#### 実施例3

装置には実施例1と同様の第2図に示すようなMBE装置を使用した。

蒸発用増埴7にはGa金属をいれ、 $940^\circ\text{C}$ に加熱した。蒸発用増埴7のもう一方にはAl金属をいれ、 $1000^\circ\text{C}$ に加熱した。

クラッキングガスセル9はガス出口を基板12に吹き付けるように設置した。導入ガスには $NH_3$

を使用し導入量は $3\text{ cc/min}$ とした。また、このガスセルは触媒存在下でガスを加熱できるようにしており、細線状にした金属Feに触れさせながら約 $800^\circ\text{C}$ に加熱した。基板にはサファイア単結晶基板(1102)面を使用し、 $700^\circ\text{C}$ に加熱した。

真空容器内の真空度は、成膜時で $1 \sim 5 \times$

のガスセルは触媒存在下でガスを加熱できるようにしており、アルミナに触れさせながら約 $500^\circ\text{C}$ に加熱した。基板にはサファイア単結晶基板(1102)面を使用し、 $700^\circ\text{C}$ に加熱した。

真空容器内の真空度は、成膜時で $1 \sim 5 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ 程度であった。

このような実験条件において1時間成膜を行ない、膜厚約 $3500\text{ \AA}$ の透明なGaInN膜を得た。X線回折測定の結果、(110)単軸配向膜であった。原子吸光法による組成分析によれば、Inの原子数比はGaの約5%であった。分光の結果から得たバンドギャップの大きさは約 $3.0\text{ eV}$ であった。一般的なVan der Pauw法測定によれば、キャリア密度 $1.5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度約 $30\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であった。

#### 実施例5

装置には実施例1と同様の第2図に示すようなMBE装置を使用した。

クラッキングガスセル9は、ガス出口を基板12に吹き付けるように設置した。導入ガスには

$N_2H_4$  を使用し導入量は  $3\text{ cc/min}$  とした。またこのガスセルは触媒存在下でガスを加熱できるようにになっており、多孔質状石英に触れさせながら約  $300^\circ\text{C}$  に加熱した。

ガスセル10は、ガス出口を基板7に吹き付けるように設置し、導入ガスには  $Ga(CH_3)_3$  を使用した。導入量は  $1\text{ cc/min}$  とした。基板にはサファイア単結晶基板(1102)面を使用し、 $650^\circ\text{C}$  に加熱した。

真空容器内の真空度は、成膜時で  $1 \sim 5 \times 10^{-6}\text{ Torr}$  程度であった。

このような実験条件において1時間成膜を行ない、膜厚約  $3500\text{ \AA}$  の透明な  $GaN$  膜を得た。X線回折測定の結果(110)単軸配向膜であった。分光の結果から得たバンドギャップの大きさは、約  $3.2\text{ eV}$  であった。

一般的なVan der Pauw法測定によれば、キャリア密度は  $5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度は約  $30\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

#### 実施例6

一般的なVan der Pauw法測定によれば、キャリア密度は  $6 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度は約  $30\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

#### 実施例7

装置には実施例1と同様の第2図に示すようなMBE装置を使用した。

蒸発用増埴7にはGa金属をいれ、蒸発用増埴7のもう一方にはAl金属をいれた。

クラッキングガスセル9はガス出口を基板12に吹き付けるように設置した。導入ガスには  $NH_3$  を使用し導入量は  $3\text{ cc/min}$  とした。また、このガスセルは触媒存在下でガスを加熱できるようにになっており、アルミナに触れさせながら約  $300^\circ\text{C}$  に加熱した。基板にはサファイア単結晶基板(0001)面を使用した。

真空容器内の真空度は、成膜時で  $1 \sim 5 \times 10^{-6}\text{ Torr}$  程度であった。

まず、基板温度を  $600^\circ\text{C}$  に設定し、Alの蒸発用増埴のシャッタを開け、30分成膜したところ、膜厚  $2000\text{ \AA}$  のアモルファス  $AlN$  バッファ層が生

装置には実施例1と同様の第2図に示すようなMBE装置を使用した。

クラッキングガスセル9はガス出口を基板12に吹き付けるように設置した。導入ガスには  $N_2H_4$  を使用し導入量は  $3\text{ cc/min}$  とした。またこのガスセルは触媒存在下でガスを加熱できるようにになっており、アルミナに触れさせながら約  $500^\circ\text{C}$  に加熱した。

ガスセル10は、ガス出口を基板7に吹き付けるように設置し、導入ガスには  $Ga(CH_3)_3$  を使用した。導入量は  $1\text{ cc/min}$  とした。基板にはサファイア単結晶基板(1102)面を使用し、 $650^\circ\text{C}$  に加熱した。

真空容器内の真空度は、成膜時で  $1 \sim 5 \times 10^{-6}\text{ Torr}$  程度であった。

このような実験条件において1時間成膜を行ない、膜厚約  $4500\text{ \AA}$  の透明な  $GaN$  膜を得た。X線回折測定の結果(110)単軸配向膜であった。分光の結果から得たバンドギャップの大きさは、約  $3.2\text{ eV}$  であった。

成した。

つぎに、基板温度を  $700^\circ\text{C}$  に設定し、Gaの蒸発用増埴のシャッタを開け、1時間成膜を行なったところ、膜厚約  $3500\text{ \AA}$  の透明な  $GaN$  膜を得た。X線回折測定の結果、(001)単軸配向膜であった。分光の結果から得たバンドギャップの大きさは約  $3.2\text{ eV}$  であった。

一般的なVan der Pauw法測定によれば、キャリア密度  $4.5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 、キャリア移動度約  $30\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  であった。

#### 実施例8

装置には実施例1と同様の第2図に示すようなMBE装置を使用した。

蒸発用増埴7にはGa金属をいれ、 $940^\circ\text{C}$  に加熱した。蒸発用増埴7のもう一方にはMg金属をいれ、 $400^\circ\text{C}$  に加熱した。

クラッキングガスセル9はガス出口を基板12に吹き付けるように設置した。導入ガスには  $NH_3$  を使用し導入量は  $3\text{ cc/min}$  とした。また、このガスセルは触媒存在下でガスを加熱できる

ようになっており、アルミナに触れさせながら約400℃に加熱した。基板にはサファイア単結晶基板(1102)面を使用し、700℃に加熱した。

真空容器内の真空度は、成膜時で $1 \sim 5 \times 10^{-6}$  Torr程度であった。

このような実験条件において1時間成膜を行ない、膜厚約3500Åの透明なMgドープGa<sub>2</sub>N膜を得た。X線回折測定の結果、(110)単軸配向膜であった。分光の結果から得たバンドギャップの大きさは約3.2eVであった。

この膜の抵抗率はきわめて大きかった。

#### 〔発明の効果〕

以上のように、本発明の窒化膜の製造法は、プラズマや、電子シャワーを用いない、新規の窒素活性化法を用いた、工業上極めて有用なものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明で用いるのに適したクラッキングガスセルの一例の構成を示す断面の模式図、

第2図は本発明で用いるMBE装置の模式図である。

- 1…BNセル、2…繊維状Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、
- 3…加熱ヒータ、4…ガス状窒素化合物、
- 5…熱電対、6…真空容器、7…蒸発用坩堝、
- 8…電子ビーム蒸発装置、
- 9…クラッキングガスセル、10…ガスセル、
- 11…基板加熱ホルダー、12…基板

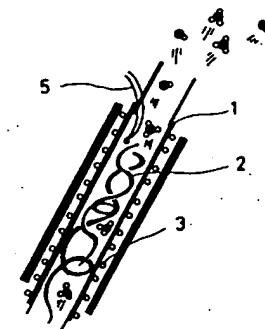
特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 小松 秀 岳

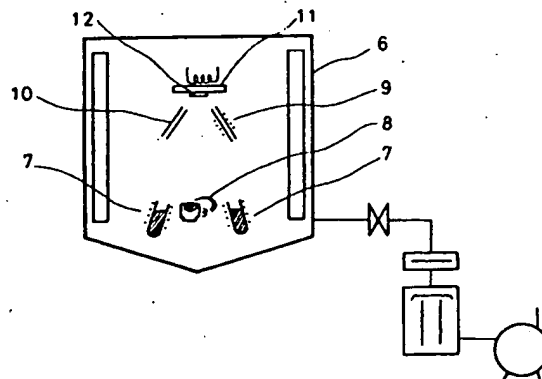
代理人 弁理士 旭 宏

代理人 弁理士 加々美 紀 雄

第 1 図



第 2 図



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-074858

(43)Date of publication of application : 10.03.1992

(51)Int.Cl.

C23C 14/06  
C01B 21/06  
C23C 14/24  
C23C 16/34  
H01L 21/203  
H01L 21/318

(21)Application number : 02-185298

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.07.1990

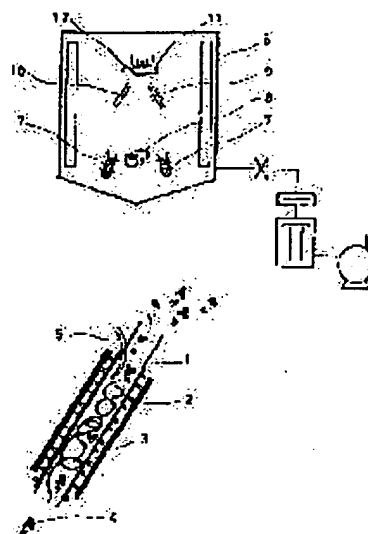
(72)Inventor : HIRAI MASAHIKO  
IMAI HIDEAKI

## (54) PRODUCTION OF NITRIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably form a nitride film having a composition extremely close to stoichiometric composition on a substrate by heating and decomposing a gaseous nitrogen compound in vacuum in a cracking gas cell and generating highly active nitrogen.

CONSTITUTION: A substrate composed of Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, quartz glass, etc., as a substrate 12 to be filmed is fixed to a heater-containing holder 11 in a vacuum vessel 6, and a crucible 7 containing an element to be combined with N is disposed in the position opposite to the substrate 12 and the above element in the crucible 7 is heated and vaporized by electron beam, etc. A gaseous N compound, e.g., a gaseous matter of NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, etc., is introduced into a cracking gas cell 9 and decomposed by heating with a heater 3 in the presence of a catalyst 2, such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe, in the inner part to produce N<sub>2</sub> gas having extremely high activity, and, a nitride film of BN, AlN, GaN, etc., formed by the reaction of this N<sub>2</sub> gas with the gas of element, such as B, Al, and Ga, produced from the crucible 7 can be formed on the surface of the substrate 12.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04074858  
PUBLICATION DATE : 10-03-92

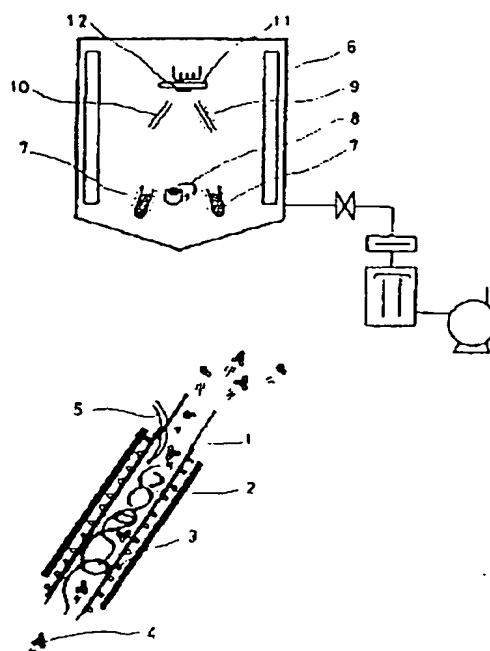
APPLICATION DATE : 16-07-90  
APPLICATION NUMBER : 02185298

APPLICANT : ASAHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : IMAI HIDEAKI;

INT.CL. : C23C 14/06 C01B 21/06 C23C 14/24  
C23C 16/34 H01L 21/203 H01L 21/318

TITLE : PRODUCTION OF NITRIDE FILM



ABSTRACT : PURPOSE: To stably form a nitride film having a composition extremely close to stoichiometric composition on a substrate by heating and decomposing a gaseous nitrogen compound in vacuum in a cracking gas cell and generating highly active nitrogen.

CONSTITUTION: A substrate composed of Si,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, quartz glass, etc., as a substrate 12 to be filmed is fixed to a heater-containing holder 11 in a vacuum vessel 6, and a crucible 7 containing an element to be combined with N is disposed in the position opposite to the substrate 12 and the above element in the crucible 7 is heated and vaporized by electron beam, etc. A gaseous N compound, e.g., a gaseous matter of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$ , etc., is introduced into a cracking gas cell 9 and decomposed by heating with a heater 3 in the presence of a catalyst 2, such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Fe, in the inner part to produce  $\text{N}_2$  gas having extremely high activity, and, a nitride film of BN, AlN, GaN, etc., formed by the reaction of this  $\text{N}_2$  gas with the gas of element, such as B, Al, and Ga, produced from the crucible 7 can be formed on the surface of the substrate 12.

COPYRIGHT: (C) JPO